Ueber

1. 2. Diketoverbindungen der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

eingereicht von

Hermann Müller,

cand. chem. aus Ansbach.

München, 1889.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn

Ueber

1. 2. Diketoverbindungen der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

eingereicht von

Hermann Müller,

cand. chem. aus Ansbach.

München, 1889.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Inhalts-Verzeichniss.

	Seite
Einleitung	1 — 11
Experimenteller Theil	15
I. Benzoylformaldehyd	12 — 23
Benzoylformaldehyd	12
Mandelsäure	14
α-Hydrazon	16
Osazon	17
Einwirkung von Hydroxylamin	19
Einwirkung von Ammoniak	23
II. Tolnylformaldehyd	24 — 28
π-Tolylmethylketon	24
Nitrosotolylmethylketon	25
Toluylformaldehyd	26
Oxydation desselben	27
Osazon	28
III. Naphtylmethylketon	29 — 31
IV. Acetyl-Benzoyl	32 — 43
α-Nitrosopropiophenon	34
Acetyl-Benzoyl	34
Hydrazon	36
Osazon	36
Hydrazoxim	38
Dioxim	39
Methylphenyltoluchinoxalin	39
π-Diphenylchinon	40
V. Propionyl-Benzoyl	44 — 47
VI. Phenyldiacetyl	48 — 51
Phenyldiacetyl	48
Osazon	51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0154

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Hans Freiherrn von Pechmann, auf dessen Anregung und unter dessen gütiger Leitung vorliegende Untersuchungen ausgeführt wurden, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer für das Interesse, welches er stets meinen Arbeiten schenkte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Aldehyde und Ketone setzen sich nach den bekannten Versuchen von V. Meyer mit Hydroxylamin in der Weise um, dass unter Abspaltung von Wasser Körper entstehen, in welchen der Sauerstoff der Carbonylgruppe durch den zweiwerthigen Rest NOH vertreten ist.

Eine charakteristische Eigenschaft dieser als Oxime bezeichneten Verbindungen besteht darin, dass sie unter der Einwirkung von Säuren wieder in ihre Componenten Aldehyd oder Keton und Hydroxylamin unter Wasseraufnahme gespalten werden.

Diese Oxime kann man nicht nur als Derivate von Ketoverbindungen, sondern mit derselben Berechtigung als Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen betrachten, aus welchen sie durch Substitution zweier Wasserstoffatome einer Methyl- oder Methylengruppe durch die Oximgruppe entstanden gedacht werden können.

Diese Reaction lässt sich unter gewissen Bedingungen mittelst salpetriger Säure ausführen. Zwar ist es noch nicht gelungen auf diesem Wege die Oximidogruppe in Kohlenwasserstoffe selbst einzuführen, wohl aber glückte die Verwirklichung dieses Processes, als man salpetrige Säure auf die Methyl- und Methylengruppe solcher Körper einwirken liess, in welchen dieselben durch die Nachbarschaft gewisser negativer Gruppen, wie zum Beispiel vor allem der Carbonylgruppe besonders reactionsfähig geworden waren. Die auf diesem Wege mittelst salpetriger Säure gewonnenen Ver-

bindungen, deren Kenntniss wir vor allem ebenfalls V. Meyer zu verdanken haben, werden nach diesem Vorgang als Nitrosoverbindungen bezeichnet.

Während man die Oxime demnach gewöhnlich als Derivate von Ketoverbindungen betrachtet, haben die damit identischen Nitrosokörper als die Abkömmlinge von Verbindungen, welche die Methylengruppe enthalten, zu gelten. Der experimentelle Nachweis für die Identität der genannten Körpergruppen ist von V. Meyer und A. Müller[1]) bekanntlich mit Hilfe der Nitrosomalonsäure geführt worden. Dieselben zeigten, dass man diese Säure nicht nur aus Malonsäure und salpetriger Säure:

$$CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + HNO_2 = C(NOH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

sondern auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure:

$$CO\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + NH_2OH = C(NOH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

darstellen kann, und dass demnach Nitrosomalonsäure und Oximidomesoxalsäure wirklich dieselben Körper sind.

Zu denjenigen Verbindungen, welche wie oben angedeutet, durch salpetrige Säure nitrosirt werden können, gehören unter anderen die β-Ketonsäuren und, wie kürzlich Claisen gezeigt hat, solche Ketoverbindungen, welche mindestens eine der Karbonylgruppe benachbarte Methyl- oder Methylengruppe enthalten. Die dabei entstehenden Verbindungen sind die Nitrosoketone. Acetessigsäure und Aceton zum Beispiel liefern so Nitrosoaceton, letzteres nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_3 + HNO_2 = CH(NOH).CO.CH_3 + H_2O$$

In Anbetracht der obigen Ausführung können die Nitrosoketone aber auch als Monoxime von Diketonen angesehen

[1]) Berichte der Berliner chem. Gesellsch. XVI, 608.

werden, so das Nitrosoaceton als das Monoxim des Methylglyoxals, eine Anschauungsweise, welche sich auch durch die allerdings noch nicht ausgeführte Verwandlung des Methylglyoxals mittelst Hydroxylamin in die genannte Verbindung

$$CH_3.CO.COH + NH_2OH = CH_3.CO.CH(NOH) + H_2O$$

begründen lassen wird.

Ferner muss das Nitrosoaceton als Oxim eines Diketons sich durch Säuren in der für diese Körpergruppe typischen Weise in Hydroxylamin und das zu Grunde liegende Diketon spalten lassen. Das Gelingen dieser Reaction musste noch insoferne ein besonderes Interesse bieten, als es bisher trotz der Bemühungen von Zincke[1]) und später von E. Fischer[2]) nicht gelungen ist wirkliche 1. 2. Diketone der Fettreihe nach der in der aromatischen Reihe anwendbaren Methode darzustellen.

In der Litteratur lag nur eine Notiz von Schramm[3]) über derartige, mit negativem Erfolg ausgeführten Spaltungsversuche der Nitrosoketone vor, als v. Pechmann[4]) die Beobachtung machte, dass die Nitrosoketone unter Einhaltung gewisser Bedingungen sich ebensoglatt in Hydroxylamin und Diketon spalten lassen, wie die Oxime der einfacheren Aldehyde und Ketone in letztere und Hydroxylamin.

Die Spaltung der Nitrosoketone konnte durch Kochen mit Säuren bewerkstelligt werden, wobei das Diketon in der Regel mit den Wasserdämpfen übergieng. Auf diese Weise wurde zum Beispiel aus Methylnitrosoaceton das Diacetyl gewonnen nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.C(NOH)CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CO.CH_3 + NH_2OH$$

---

[1]) Annalen 216, 316.
[2]) Annalen 211, 214.
[3]) Berichte XVI, 177.
[4]) Berichte XX, 3213.

Ein anderes, etwas umständlicheres Verfahren bestand darin, dass die Nitrosoverbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium gekuppelt wurde, wodurch das Hydroxyl der Nitrosogruppe durch die Sulfogruppe verdrängt wird nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.C(NOH)CH_3 + NaHSO_3 = CH_3.CO.C:NSO_3Na.CH_3 + H_2O$$

Das Salz dieser Imidosulfonsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren in Diketon, Ammoniak und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.C:NSO_3H.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CO.CH_3 + NH_4HSO_4$$

Letztere Methode fusst auf Beobachtungen, welche Raschig[1]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf schweflige Säure gemacht hat. Dieselbe scheint, wie aus einigen von Raschig angeführten Beispielen und ferner auch aus der von Spiegel[2]) gemachten Beobachtung über das Verhalten von Bisulfit gegen gewisse aromatische Ketone hervorgeht, typisch für viele mit Hydroxyl verbundenen Stickstoff enthaltende Verbindungen zu sein. v. Pechmann erhielt nach der letzteren der angeführten Methoden ausser dem Diacetyl[3]) und dessen Homologen, das Methylglyoxal[4]), den Aldehyd der Brenztraubensäure, sowie die bis dahin noch unbekannte einfachste aromatische Diketoverbindung, das Phenylglyoxal[5]) oder den Benzoylformaldehyd.

Es schien somit ein allgemeines Verfahren gefunden zu sein, um aus den leicht zugänglichen Nitrosoketonen alle diejenigen 1. 2. Ketoaldehyde und 1. 2. Diketone darzustellen,

---

[1]) Berichte XX, 587.
[2]) Berichte XVIII, 1482.
[3]) Berichte XX, 3162.
[4]) Berichte XX, 2539.
[5]) Berichte XX, 2904.

deren Gewinnung bis jetzt ein ungelöstes Problem geblieben war[1]).

Ich stellte mir daher die Aufgabe, nach dieser neuen Methode die ebenfalls noch unbekannten gemischten Diketone, welche einerseits ein aromatisches und andererseits ein echtes Kohlenwasserstoffradical der Fettreihe enthalten, darzustellen.

Wie aus dem unten folgenden experimentellen Teil der Arbeit hervorgeht, ist es mir gelungen, einen weiteren 1. 2. Ketoaldehyd der aromatischen Reihe, den Toluylformaldehyd $C_6H_5 . CH_2 . CO . COH$ zu erhalten, sowie ferner Diketone, welche als Verbindungen von Benzoyl mit den Radicalen der Essigsäure und der Propionsäure aufgefasst werden müssen; diese Körper werde ich als Acetyl-Benzoyl $CH_3 . CO . CO . C_6H_5$ und Propionyl-Benzoyl $CH_3 . CH_2 . CO . CO . C_6H_5$ beschreiben. Ferner enthält diese Arbeit einige Untersuchungen über das analog constituirte Phenyldiacetyl $C_6H_5 . CH_2 . CO . CO . CH_3$ Am Eingang des experimentellen Theils findet sich auch die Beschreibung einiger Versuche, welche ich mit dem Formyl-Benzoyl $C_6H_5 . CO . COH$, dem bereits von v. Pechmann beschriebenen Benzoylformaldehyd ausgeführt habe.

---

[1]) Auch die kürzlich von Claisen und Manasse angegebene Reaction zur Umwandlung von Nitrosoketonen, nach welcher dieselben beim Erwärmen mit Amylnitrit unter Entwicklung von Stickoxydul in Diketone übergehen, scheint eine allgemeine zu sein.

Experimenteller Theil.

I. Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal $C_6H_5.CO.COH$.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Benzoylformaldehyd bildet das Nitrosoacetophenon, welches, seit Claisen[1]) seine directe Darstellung aus Acetophenon gelehrt hat, ein leicht zugänglicher Körper geworden ist. Das Nitrosoketon wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Hydroxylamin und Phenylglyoxal gespalten. Die dabei gebildeten Mengen des letzteren sind jedoch so unbedeutend, dass Versuche zur Darstellung der neuen Verbindung nach diesem Verfahren ein erfolgloses Bemühen geblieben sind. Die Ueberführung des Nitrosoketons in die Diketoverbindung gelingt aber glatt, wenn man nach dem in der ersten Publikation[2]) über den Benzoylformaldehyd skizzirten Verfahren arbeitet.

Dasselbe besteht darin, dass Nitrosoacetophenon durch Zusammenbringen mit Natriumbisulfit in die Sulfitverbindung einer Imidosulfonsäure verwandelt:

$$C_6H_5.CO.CH:NOH + NaHSO_3 = C_6H_5.CO.CH:NSO_3Na + H_2O$$

und letztere durch verdünnte Säure unter Bildung von Benzoylformaldehyd gespalten wird.

$$C_6H_5.CO.CH.NSO_3H + 2H_2O = C_6H_5.CO.COH + NH_4HSO_4$$

[1]) Berichte XX, 2194.
[2]) Berichte XX, 2904.

Gute Versuchsbedingungen sind die folgenden:

In einem geräumigen Kolben werden 30,0 Nitrosoketon (1 Molecül) mit 120,0 35% Bisulfitlösung (2 Molecülen) übergossen und öfters umgeschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich nach einiger Zeit ziemlich stark und unter plötzlicher Dampfbildung tritt eine vollständige Lösung ein. Bei ruhigem Stehenlassen erstarrt diese Lösung zu einer gelblich weissen Krystallmasse, welche mit Alcohol, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt werden, angerührt, abgesaugt und mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen wird. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wird zweckmässig in Portionen von 30—40 Gramm mit der elffachen Menge 17% Schwefelsäure übergossen und aus einem mit Kühler verbundenen Kolben ein Viertel der Flüssigkeit abdestillirt. Nach dem Erkalten scheidet sich eine breiartige Masse von gelblichen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden. Die mit den Wasserdämpfen übergegangenen Antheile des Aldehyds sind so geringfügig, dass ihre Reingewinnung nicht in Betracht zu kommen verdient.

Der Körper ist bereits von v. Pechmann[1]) beschrieben und analysirt worden. Er krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, die bei 73° schmelzen und eine Verbindung des Phenylglyoxals mit einem Molecül Wasser darstellen. Bemerkenswerth ist, dass er mit Wasserdämpfen flüchtig und dass er in den geringsten Mengen eingeathmet heftig zum Niessen reizt.

Wie bereits in der oben citirten Publication erwähnt ist, spaltet das Hydrat des Aldehyds beim Erhitzen Wasser ab und im luftverdünnten Raum destillirt ein farbloses Oel, welches zweifellos als das wasserfreie Aldehyd anzusprechen ist. Beim Erkalten errstarrt dasselbe zu einer farblosen amorphen, glasigen Masse, welche selbst nach monatelangem

[1]) Berichte XX, 2904.

Stehen nicht krystallisirt, so dass von einer Analyse Umgang genommen wurde. Dass aber in diesem Körper thatsächlich unveränderter Aldehyd vorliegt, geht daraus hervor, dass er sich mit Wasser, ja schon beim Liegen an feuchter Luft, wieder damit zu dem oben erwähnten Hydrat vereinigt.

Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).COOH$.

Der Benzoylformaldehyd, welcher gewissermassen den Uebergang von Glyoxal zu Benzil bildet, trägt seine Verwandtschaft zu diesen Substanzen namentlich bei seinem Verhalten gegen Alkalien zur Schau. Wie Glyoxal und Benzil, so erleidet auch der Benzoylformaldehyd beim Behandeln mit Alkali Umlagerung in eine Glycolsäure, nämlich in die Phenylglycolsäure.

Einige früher beobachtete Bildungsweisen der Mandelsäure lassen sich am einfachsten auf eine intermediäre Bildung von Benzoylformaldehyd zurückführen. Engler und Wöhrle[1]) machten vor einiger Zeit die Beobachtung, dass Acetophenondibromid unter der Einwirkung von Alkalien ziemlich glatt in Mandelsäure übergeht. Die einfachste Interpretation dieses Vorgangs ist zweifellos, dass sich zunächst das Hydrat des Benzoylformaldehyd bildet:

$$C_6H_5.CO.CHBr_2 + 2\,KOH = C_6H_5.CO.CH(OH)_2 + 2\,KBr$$

welches unter dem Einfluss von Alkali weitere Veränderung erleidet.

Die von Zincke[2]) erwähnte Bildung von Mandelsäure bei der Oxydation des Benzoylcarbinols in alkalischen Flüssigkeiten findet ihre wahrscheinlichste Erklärung in der, übrigens auch von dem genannten Chemiker discutirten An-

[1]) Berichte XX, 2202.
[2]) Annalen 216, 311.

nahme, dass der Ketonalcohol zuerst zu Benzoylformaldehyd oxydirt wird.

Da die letzterwähnten Bildungsweisen des Phenylglyoxals stets bei Gegenwart von Alkali stattfinden, ist es natürlich, dass dieser Körper nicht erhalten werden konnte, weil er sich in Mandelsäure umlagerte.

Handelt es sich um die Verwandlung des Benzoylformaldehyd in Mandelsäure, so ist es zweckmässiger, statt von dem Aldehyde selbst, von seiner Imidosulfonsäure, d. h. dem aus Nitrosoacetophenon mit sauren schwefligsauren Alkalien entstandenen Sulfosalz auszugehen.

Zu diesem Zwecke werden 5,0 Bisulfitverbindung in verdünnte Natronlauge eingetragen und die entstandene Lösung zwei bis drei Minuten lang gekocht. Dann wird sofort mit verdünnter Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, die Flüssigkeit filtrirt und nach dem Erkalten zehnmal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der getrockneten, aetherischen Lösung wird der Rückstand in Chloroform gelöst und Ligroin zugegeben. Die auf diese Weise nach einigem Stehen erzielten Krystalle werden nochmals ebenso umkrystallisirt.

Der über concentrirter Schwefelsäure und Paraffin im Vacuum getrocknete Körper zeigte den Schmelzpunkt 118°; eine damit ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Zahlen, die der Zusammensetzung der Mandelsäure $C_8 H_8 O_3$ entsprechen.

0,1197 gr. Substanz lieferten 0,2776 gr. CO_2 und 0,0568 gr. H_2O

Berechnet für $C_8 H_8 O_3$:	Gefunden:
C 63,15%	63,25%
H 5,26%	5,35%

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylformaldehyd.

Als Ketoaldehyd ist der Benzoylformaldehyd im Stande mit ein und zwei Molecülen Phenylhydrazin zu reagiren.

Benzoylformaldehyd α-Hydrazon $C_6H_5.C=N_2HC_6H_5$ / COH

In kalter, wässeriger Lösung wurden moleculare Mengen Aldehyd und salzsaures Phenylhydrazin zusammengebracht, worauf nach einigen Stunden ein brauner krystallinischer Niederschlag entstand, welcher abgesaugt und mehrmals aus Alcohol umkrystallisirt wurde. Man erhielt so gelbe Blättchen vom Schmelzpunct 143°, löslich in Alcohol, Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in heissem Wasser.

0,2168 der über concentriter Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei 16° und 717 mm Druck 26,3 ccm. N, was für die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$ spricht.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N 12,50%	12,68%

Der Benzoylformaldehyd kann zwei verschiedene Hydrazone liefern, je nachdem das Phenylhydrazin mit der Keton- oder mit der Aldehydgruppe reagirt.

Stierlin[1]) und früher schon Bamberger[2]) haben durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzoylessigsäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$ erhalten, welcher nach den Untersuchungen von Japp[3]) über die Constitution der aus Acetessigsäure und Diazobenzolchlo-

[1]) Berichte XXI, 2120.
[2]) Berichte XVIII, 2564.
[3]) Annalen 247, 218.

rid entstehenden Körper zweifellos nicht als Azoverbindung, sondern als Hydrazon anzusprechen ist. Da dem letzteren nach seinem Entstehen keine andere Formel zukommen kann,

als $\begin{matrix} C_6H_5CO.CH \\ \| \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix}$ so bleibt für das zweite, durch Einführung von Phenylhydrazin in Benzoylformaldehyd entstandene Hydrazon nur die oben angeführte Formel übrig, nachdem die Schmelzpuncte der beiden Körper nicht unerheblich differiren. Nämlich Bamberger gibt übereinstimmend mit Stierlin den Schmelzpunct 129° an, während derjenige der hier vorliegenden Verbindung bei 143° gefunden wurde.

Osazon des Benzoylformaldehyd $\begin{matrix} C_6H_5C=N_2HC_6H_5 \\ | \\ HC=N_2HC_6H_5 \end{matrix}$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein Molecül Aldehyd mit zwei Molecülen salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron in wässriger Lösung zusammengebracht und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich dunkel gefärbte, zusammenhängende Klumpen aus, welche zweimal aus Eisessig und zweimal aus absolutem Alcohol umkrystallisirt wurden. Man erhielt so kleine, gelbe, warzenförmige Aggregate vom Schmelzpunct 151°.

Viel bequemer kann man das Osazon aus Nitrosoacetophenon erhalten, wenn man die alcoholische Lösung desselben mit der berechneten Menge d. h. zwei Molecülen essigsaurem Phenylhydrazin einige Zeit erwärmt. Das auf diese Weise dargestellte Osazon lässt sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol leichter reinigen und krystallisirt in schönen, gelbbraunen Nädelchen.

Die Elementaranalyse der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Werthe:

0,2314 gr. Substanz lieferten bei 12° C und 725 mm. Dr. 36,4 cmm. N

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4$:	Gefunden:
N 17,83%	18,05%

Der Körper ergab mit Dichromat und Essigsäure die von v. Pechmann[1]) entdeckte Osazonreaction, die durch die Bildung von Tetrazon hervorgerufene Rothfärbung.

Identisch ist dieses Osazon mit dem von E. Fischer aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin erhaltenen Phenylglyoxaldiphenylhydrazin. Aus dieser Identität folgt, dass E. Fischer's Körper wirklich ein Osazon ist und dass ferner auch die auf analoge Weise entstandenen Hydrazinverbindungen der Zuckerarten wirkliche Osazone sind, obgleich sie die Osazonreaction nicht geben.

[1]) Berichte XXI, 2752.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylformaldehyd.

Ein Molecül des Aldehyd wurde in Wasser unter Zugabe von etwas Alcohol gelöst, hiezu eine wässerige Lösung von etwas mehr als zwei Molecülen salzsaurem Hydroxylamin gegeben und das Gemenge ein und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollständigem Erkalten wurde das am Boden des Kolbens festsitzende Reactionsprodukt, eine gelbgraue, amorphe Masse abgesaugt, verrieben und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Da es von keinem Lösungsmittel merklich aufgenommen wurde, war die einzige Möglichkeit, es zu reinigen, folgende:

Die Substanz wurde in stark verdünnter Natronlauge gelöst, ein gleiches Volumen Alcohol und hierauf verdünnte Essigsäure bis zu saurer Reaction zugefügt, worauf sich nach mehreren Stunden aus der gelb gefärbten Lösung eine weisse, breiartige Masse abschied. Dies Verfahren wurde zweimal wiederholt und dann noch zweimal in der Weise ausgeführt, dass der Zusatz von Alcohol unterblieb und der Körper durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt wurde. Er stellte nach dem Trocknen im Vacuum ein weisses Pulver vom Schmelzpunct 219° vor, welches sich am Licht gelb färbte und über seinen Schmelzpunct erhitzt, unter Zurücklassung einer schwer verbrennbaren Kohle verpuffte.

Obwohl man erwarten sollte, dass der auf diese Weise erhaltene Körper als das Dioxim des Benzoylformaldehyd, das Phenylglyoxim $\begin{matrix} C_6H_5\,C(NOH) \\ H\,C(NOH) \end{matrix}$ anzusprechen sei, welches Schramm[1]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Di-

[1]) Berichte XVI, 2186.

bromacetophenon dargestellt hat, so ist das thatsächlich nicht der Fall, wie aus mehreren Elementaranalysen ersichtlich ist. Auch die Schmelzpuncte liegen ziemlich weit auseinander, während Schramm für das Phenylglyoxim 152° angibt, schmilzt der hier vorliegende Körper bei 219°.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1342 gr. Substanz lieferten bei 13° und 715 mm. Dr. 17,15 ccm. N.

II. 0,1434 gr. Substanz lieferten bei 17° und 717 mm. Dr. 18,0 ccm. N.

III. 0,1191 gr. Substanz lieferten bei 12° und 709 mm. Dr. 15,0 ccm. N.

Ia. 0,1262 gr Substanz ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat 0,3029 gr. CO_2

IIa. 0,1458 gr. Substanz lieferte 0,0609 gr. H_2O und 0,3492 gr. CO_2

Es wurde also gefunden:

	I	II	III
N	**14,41%**	**14,0 %**	**14,13%**
C	**65,41%**	**65,3 %**	
H	—	**4,64%**	

während für das Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2$ berechnet sind:

N	17,08%
C	58,53%
H	4,87%

Dagegen stimmen die durch die Analysen gefundenen Zahlen auf die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_3$:

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_3$:

N	**14,2%**
C	**65,1%**
H	**4,4%**

Eine Verbindung von der angeführten Zusammensetzung kann entstehen nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CO.CH(OH)_2 + 3\,NH_2OH = C_{16}H_{13}N_3O_3 + 6\,H_2O$$

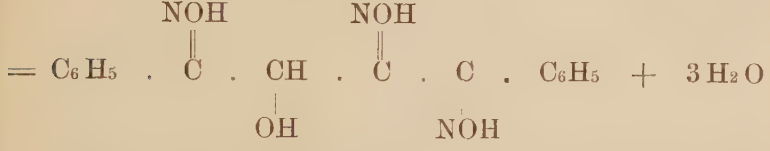
Dieser Process erscheint durchsichtiger, wenn er in drei Phasen zerlegt wird.

Zuerst condensiren sich zwei Molecüle Benzoylformaldehyd zu einem Benzoin, ein Vorgang, der veranschaulicht wird durch die Formel:

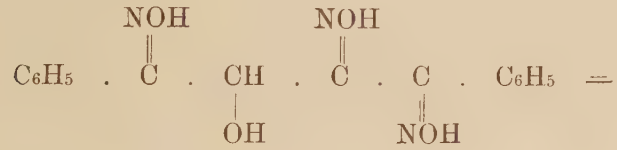
$$2\,C_6H_5.CO.CH(OH)_2 = C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5 + 2\,H_2O$$

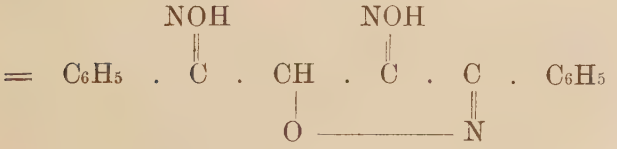
Auf diesen Körper wirken drei Molecüle Hydroxylamin ein:

$$C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5 + 3\,NH_2OH =$$



Und endlich tritt hier nochmals Wasser aus, unter Bildung eines Isoxazols[1]):





[1]) Claisen (Arbeit noch nicht publicirt).

Der Körper ist wenig reactionsfähig, bei längerem Kochen mit starker Salzsäure wird wieder Hydroxylamin abgespalten, das Auftreten von Benzoylformaldehyd dagegen konnte nicht mehr beobachtet werden.

Die Annahme über die Bildung und Constitution der neuen Verbindung muss erst durch weitere Untersuchung bestätigt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylformaldehyd.

In der ersten Publication [1]) über den Benzoylformaldehyd ist des charakteristischen Verhaltens dieses Körpers gegen Ammoniak gedacht. Versetzt man nämlich seine wässerige Lösung mit Ammoniak, so scheiden sich durch die ganze Flüssigkeit vertheilte Flocken ab.

Auf bequemere Weise kann man die Verbindung aus der Imidosulfonsäure des Benzoylformaldehyd darstellen. Erwärmt man die wässerige Lösung derselben mit Ammoniak, so entsteht zunächst eine gelbe Lösung, dann trübt sich die Flüssigkeit, indem sich ein röthlich brauner Körper abscheidet. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird das Entstehen des Niederschlages beschleunigt und vervollständigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol erhält man glänzende, gelblich weisse Blättchen vom Schmelzpunct 196°. Das Reactionsproduct enthält keinen Schwefel; Ammoniak ist beim Kochen mit starken Alkalien nicht wahrnehmbar, die Lassaigne'sche Reaction ergab aber die Anwesenheit von Stickstoff. Der Körper ist ausserordentlich beständig und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. In concentrirter Schwefelsäure löslich wird er durch Wasser wieder ausgefällt, ebenso aus seiner Lösung in Alkali durch Säuren und zwar stets unverändert, wie der gleichbleibende Schmelzpunct bewies.

Mehrere unter sich stimmende Elementaranalysen ergaben Zahlen, aus welchen sich die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht mit Bestimmtheit ermitteln liess und es ist die Untersuchung derselben noch nicht abgeschlossen.

[1]) Berichte XX, 2905.

II. Toluylformaldehyd $C_6H_4 . CH_3 . CO . COH$

Zur Gewinnung dieses Homologen des Benzoylformaldehyd wurde zunächst Tolylmethylketon, eine bereits bekannte Verbindung, nach dem Verfahren von Friedel und Crafts dargestellt.

p-Tolylmethylketon.

In einem geräumigen Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler versehen war, liess man durch einen Tropftrichter ein Molecül Acetylchlorid zu etwas mehr als einem Molecül Toluol vom Siedepunct 112° und einer der Gewichtsmenge des Säurechlorids entsprechenden Menge Aluminiumchlorid allmählich zufliessen. Nach ungefähr einer Stunde, nachdem die heftige Entwickelung von Salzsäure zu Ende war, wurde unter sorgfältiger Kühlung allmählich Wasser zugegeben, das dunkel gefärbte Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der aetherischen Lösung dieselbe einer wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zuletzt bei 227° über, einige Grade höher, als verschiedene Forscher angeben.

Diese Verbindung ist früher schon auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. Michaëlis[1]) erhielt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Flüssigkeit vom Siedepunct 217°; Angaben, in welcher Stellung sich der Säurerest befindet, fehlen jedoch in dieser Arbeit. Dagegen geben Essner und Gossin[2]) an, aus Toluol, Aluminiumchlorid und Acetylchlorid einen Körper vom Siedepunct 224—225° erhalten zu

[1]) Berichte XV, 185.
[2]) Berichte XVII, 429 Ref.

haben, welchen sie als m-Tolylmethylketon bezeichnen, da er bei seiner Oxydation Isophtalsäure lieferte.

Claus)[1], der ebenfalls Toluol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid zusammenbrachte, bekam ein Keton vom Siedepunct 220°, welches er zu Terephtalsäure oxydirte und endlich Widman und Bladin[2]) erhielten durch Oxydation von Cymol mittelst Salpetersäure eine Flüssigkeit vom Siedepunct 222,5 — 224°, welche als p-Tolylmethylketon angesprochen werden muss.

Mit den letzteren Angaben stimmen auch meine Beobachtungen überein, indem der aus dem beschriebenen Keton dargestellte Toluylformaldehyd bei der Oxydation Paratoluylsäure lieferte.

Daraus folgt, dass unter den angegebenen Bedingungen der Hauptmenge nach die Paraverbindung entsteht.

Nitroso-Tolylmethylketon $C_6H_4.CH_3.CO.CH(NOH)$

Das Keton wurde analog dem Acetophenon mit Amylnitrit und Natriumaethylat nitrosirt, das entstandene braunrothe Natriumsalz mit Essigsäure zersetzt und das auf diese Weise isolirte Nitrosoketon mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Es stellt auf diese Weise gereinigt weissgelbe Nädelchen vom Schmelzpunct 100° dar und ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alcohol, schwierig dagegen in Ligroin.

Durch die Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten, welche die Zusammensetzung $C_9H_9NO_2$ erkennen lassen:

0,1811 gr. Substanz lieferten 0,4400 gr. CO_2 und 0,0902 gr. H_2O

0,1465 gr. Substanz ergaben bei 14° C und 726 mm. Dr. 10,5 ccm. N

---

[1]) Berichte XIX, 234.

[2]) Berichte XIX, 587.

Berechnet für $C_9H_9NO_2$:	Gefunden:
N 8,58%	8,2 %
H 5,52%	5,63%
C 66,25%	66,26%

Hydrat des Toluylformaldehyd
$C_6H_4.CH_3.CO.CH(OH)_2$

Das Nitrosotolylmethylketon ist nichts anderes als das ω-Oxim des Toluylformaldehyd und konnte demnach nach dem bekannten Verfahren in den letzteren verwandelt werden. Zur Darstellung wurde aus dem Nitrosoketon die Sulfonsäure hergestellt und diese durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Der sich beim Abkühlen der Flüssigkeit ausscheidende Krystallbrei wurde nach dem Absaugen mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und stellte sodann weisse, verfilzte Nadeln dar, welche den Schmelzpunct 102° besitzen. Der Körper ist leicht löslich in Alcohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwierig in Wasser und Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig und eingeathmet reizt er heftig zum Niesen. Seine wässerige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, wohl aber wird aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber niedergeschlagen. Im trockenen Reagircylinder erhitzt, destillirt der Aldehyd, jedenfalls unter Abgabe von Wasser, ergibt jedoch nach einigem Stehen den unveränderten Schmelzpunct, indem er sich an feuchter Luft aufbewahrt, ebenso wie der Benzoylformaldehyd wieder mit Wasser verbindet.

Die Elementaranalyse lieferte für den über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Körper folgende Werthe, welche seine Zusamensetzung $C_9H_{10}O_3$ beweisen:

I. 0,1500 gr. Substanz ergaben 0,3574 gr. CO_2 und 0,0821 gr. H_2O

II. 0,1032 gr. Substanz ergaben 0,2464 gr. CO_2 und 0,0563 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	65,06%	64,98%	65,12%
H	6,02%	6,15%	6,0 %

Oxydation des Toluylformaldehyd.

Um einen directen Nachweis der relativen Stellung zu liefern, in welcher sich die Diketo- zur Methylgruppe befindet, wurde der Aldehyd der Oxydation unterworfen. Er wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und zu dieser Flüssigkeit liess man die berechnete Menge Permanganat in 3% Lösung zufliessen. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunstein wurde zum Filtrat verdünnte Schwefelsäure gegeben und der sich ausscheidende Körper aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle besitzen den Schmelzpunkt der p-Toluylsäure 180°. Der nämliche Schmelzpunct wurde nach der Destillation dieser Säure gefunden und somit der Beweis geliefert, dass das Oxydationsproduct nicht etwa aus der Orthoverbindung entstandene Phtalsäure gewesen ist. Daraus folgt also, dass der Toluylformaldehyd ein Paraderivat des Benzols ist.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Toluylformaldehyd.

Osazon des Toluylformaldehyd

$$C_6H_4 . CH_3 . C = N_2 H C_6H_5$$
$$\vert$$
$$HC = N_2 H C_6H_5$$

Ein Molecül des in Alcohol gelösten Aldehyds wurde mit einer essigsauren Lösung von zwei Molecülen Phenylhydrazin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich beim Erkalten abscheidende Krystallmasse wurde mehrmals aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt und stellte vierkantige, wohl ausgebildete, rein gelbe Säulen vor. Der Körper besitzt den Schmelzpunct 146° und ist in Alcohol, Benzol und Chloroform leicht löslich.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende für die Zusammensetzung $C_{21} H_{21} N_4 O$ sprechende Werthe:

I. 0,1041 gr. Substanz lieferten 15 ccm. N bei 11,5° C und 725 mm. Dr.

II. 0,1284 gr. Substanz lieferten 18,2 ccm. N bei 10° C und 724 mm. Dr.

Berechnet für $C_{21} H_{21} N_4 O$:	Gefunden:	
	I.	II.
N 16,23%	16,53%	16,35%

Der vorliegende Körper ist demnach als das Osazon des Toluylformaldehyd anzusprechen; dafür spricht auch die Thatsache, dass er mit Dichromat und Essigsäure die Osazonreaction gibt.

III. Naphtylmethylketon $C_{10}H_7 . CO . CH_3$

Dieses Keton wurde dargestellt, um auf dem nämlichen Wege wie beim Tolylmethylketon, daraus zu dem entsprechenden Ketoaldehyd zu gelangen. Obwohl das Resultat der Untersuchung ein negatives war, sei es doch gestattet einige Beobachtungen anzuführen, die beim Studium des oben genannten Ketones gemacht wurden.

Das Keton ist schon früher von Pampel und Schmidt[1]) und von Claus und Feist[2]) dargestellt und beschrieben worden. Ich bereitete mir den Körper nach demselben Verfahren, nämlich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Methode von Friedel und Crafts. Die Ausbeute war ausserordentlich gering, bei Anwendung von 250,0 Acetylchlorid und den entsprechenden Mengen Naphtalin wurden 17—19,0 reines Naphtylmethylketon erhalten. Es wurden bei der Darstellung mehrere Modificationen des Verfahrens versucht, am besten erwies sich noch die folgende: Das in Säurechlorid und Schwefelkohlenstoff gelöste Naphtalin wurde allmählich zu dem mit Schwefelkohlenstoff übergossenen Aluminiumchlorid zugefügt. Nach einer Stunde wurde das Reactionsproduct vorsichtig in Eiswasser gegossen und nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Zunächst ging mehrere Stunden lang unverändertes Naphtalin über, dann kamen allmählich Oeltropfen von charakteristischem Geruche, deren vollständige Gewinnung eine sehr lang fortgesetzte Destillation nöthig machte. In der Kälte erstarrten diese Oeltropfen und das

[1]) Berichte XIX, 2898.
[2]) Berichte XIX, 3180.

Product wurde einer dreimal wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei normalem Druck zwischen 300 und 301° über und wurde bald fest. Nachdem der Körper auf Thonteller gestrichen war, wodurch ein Verlust von 30—40% eintrat, liess er sich leicht umkrystallisiren.

Das Keton krystallisirt aus Ligroin in kleinen weissen Nädelchen, welche einen lang anhaftenden, angenehmen, an Geranium erinnernden Geruch besitzen. Es ist leicht löslich in Alcohol, Aether, Benzol, schwieriger in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Nach meinen Beobachtungen liegt der Schmelzpunct bei 52°, während Claus und Feist 34° angeben, Pampel und Schmidt hatten das Keton nicht in festem Zustand erhalten.

Die bei der Elementaranalyse der über concentrirter Schwefelsäure und Paraffin getrockneten Substanz erhaltenen Werthe ergeben die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O$.

0,1420 gr. Substanz lieferten 0,4396 gr. CO_2 und 0,0745 gr. H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{10}O$:	Gefunden:
C 84,70%	84,44%
H 5,88%	5,84%

Das Keton wurde mittelst Amylnitrit und Natriumaethylat nitrosirt, das braune Natriumsalz nach vorhergegangenem Absaugen auf Thonteller gestrichen und später mit Säure zersetzt. Als das Product weiter verarbeitet werden sollte, stellte sich heraus, dass es nicht aus dem vermutheten Nitrosoketon, sondern aus β-Naphtoësäure bestand. Da Claison und Manasse[1]) die Beobachtung gemacht haben, dass das Natriumsalz des Nitrosoacetophenon sich spontan in Blausäure und Benzoësäure spaltet, so wird die Entstehung der Naphtoësäure auf eine analoge Umwandlung des primär ent-

[1]) Berichte XX, 2194.

standenen Nitrosoketons zurückzuführen sein. Die Identificirung dieser Säure mit der β-Naphtoësäure gestattet den Schluss, dass auch das beschriebene Keton der β-Reihe angehört. Da Claus aus dem von ihm beschriebenen Keton α-Naphtoësäure gewonnen hat, dürfte daraus hervorgehen, dass das Reactionsproduct aus einem Gemenge von α- und β-Keton besteht.

Da die Gewinnung des Naphtylmethylketon sich als sehr langwierig und wenig lohnend erwiesen hatte, unterblieb eine Wiederholung des Versuches.

IV. Acetyl-Benzoyl, Methylphenyldiketon $CH_3.CO.CO.C_6H_5$

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers ist das α-Nitrosopropiophenon. Dasselbe kann auf zweierlei Weise gewonnen werden, entweder aus dem Methylbenzoylessigaether nach dem bekannten V. Meyer'schen Verfahren, oder direct durch Nitrosiren des Propiophenon mittelst Amylnitrit nach einer von Claisen bekannt gegebenen Reaction.

Der aus den Arbeiten von Perkin und Calmann[1]) bekannte Methylbenzoylessigaether wurde auf die von diesen Forschern angegebene Art dargestellt. Es wurden nämlich moleculare Mengen von Jodmethyl und Benzoylessigaether unter Zugabe von einem Atom in 15 Theilen Alcohol gelösten Natriums in einem mit Kühler versehenen Kolben mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt bis zum Eintritt der neutralen Reaction. Nachdem die grösste Menge des Alcohols durch Destillation entfernt war, gab man Wasser zu bis zur völligen Lösung des ausgeschiedenen Jodnatrium und extrahirte fünf- bis sechsmal mit Aether. Die aetherische Lösung wurde hierauf mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterliess. Nun wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt fractionirt. Bei normalem Druck ging die Hauptmenge constant zwischen 274 und 275° über.

Der auf diese Weise gewonnene Aether wurde mit einer 3% Lösung von 2 Molecülen Kaliumhydroxyd versetzt und mittelst Durchsaugen eines kohlensäurefreien Luftstromes in

[1]) Soc. 49, 156.

fortwährender Bewegung erhalten. Nach 24 Stunden war die Lösung klar und der Aether verseift. Hierauf wurde die berechnete Menge Natriumnitrit in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und portionenweise unter sorgfältiger Eiskühlung verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis deutlich saure Reaction mittelst Tropaeolinpapier zu erkennen war. Die Farbe der Flüssigkeit veränderte sich dabei von gelb zu grünweiss und das Nitrosoketon fiel theilweise als fester Körper aus. Eine weitere Menge dieser Verbindung konnte aus der Mutterlauge gewonnen werden. Diese wurde alkalisch gemacht, mehrmals mit Aether extrahirt, sodann eine genügende Menge verdünnte Säure zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten letzterer aetherischer Lösung blieb eine erhebliche Menge Nitrosoketon zurück, 25—30% des früher direct ausgeschiedenen.

Nach dieser Methode wurden bei Anwendung von 100,0 Benzoylessigaether 80,0 Methylbenzoylessigaether und aus letzterem 65,0 Nitrosoketon gewonnen.

Ausserdem wurde Propiophenon, welches Pampel und Schmidt[1]) mittelst der Reaction von Friedel und Crafts erhalten hatten, nach eben derselben Methode dargestellt.

Aluminiumchlorid wurde in einem geräumigen mit Kühler versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und durch einen Tropftrichter allmählich ein Gemenge von Benzol und Propionylchlorid zufliessen lassen. Das Reactionsprodukt goss man hierauf vorsichtig in Eiswasser und trennte das entstandene dunkelbraune Oel im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit. Es wurde hierauf mit Natronlauge gewaschen und zweimal fractionirt, die Hauptmenge ging bei 211—212° über. Das Propiophenon wurde mit einem Molecül Amylnitrit unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure nach einer von Claisen entdeckten Reaction nitrosirt. Zur Ent-

[1]) Berichte XIX, 2896.

fernung des dabei entstandenen Amylalcohols wurde der Körper in Alkali gelöst, diese Lösung mit wenig Aether ausgeschüttelt und hierauf wieder angesäuert, worauf sich das Nitrosoketon abschied.

Eine namhaft bessere Ausbeute wurde nach dieser Methode nicht erzielt.

α-Nitrosopropiophenon $CH^3.C:NOH.CO.C_6H_5$

Das nach beiden Verfahren erhaltene Nitrosoketon wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellte auf diese Weise gereinigt weisse Nädelchen vom Schmelzpunct 113° dar.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alcohol und Benzol, schwieriger in Wasser und Ligroin; er besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch.

Bei der Elementaranalyse der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Verbindung wurden folgende Werthe gefunden, welche die Zusammensetzung $C_9H_9NO_2$ bestätigen:

0,2389 gr. Substanz lieferten 19,4 ccm. N bei 12° C und 719 mm. Dr.

Berechnet für $C_9H_9NO_2$:	Gefunden:
N 8,58%	8,86%

Acetyl-Benzoyl $CH_3.CO.CO.C_6H_5$

Zur Gewinnung des Diketons aus dem Nitrosopropiophenon wird dieses in Portionen von 15—20,0 mit der 35-fachen Menge 4½% Schwefelsäure in einem mit Kühler verbundenen Rundkolben gekocht. Mit den Wasserdämpfen gehen gelbe Tropfen über und aus dem Destillat scheidet sich nach einigem Stehen unzersetztes Nitrosoketon ab. Zur vollständigen Zersetzung ist es nöthig, die Destillation 4—5 mal zu wiederholen, jedoch ist die Anwendung von stärkerer Säure oder längeres Kochen am Rückflusskühler nicht rathsam, da

sich hiebei erhebliche Mengen Benzoësäure bilden. Das Destillat wird mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die aetherischen Auszüge vorsichtig mit Natriumkarbonat gewaschen und getrocknet. Hierauf wird der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel mehrmals fractionirt. Die Hauptmenge geht bei dem Druck von 116 mm. zwischen 164 und 165° über.

Das Diketon stellt ein gelbes, dickflüssiges Oel vor, sinkt in Wasser unter, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und besitzt einen eigenthümlich süsslichen, sehr stechenden Geruch, der jedoch nicht zum Niesen reizt. Es ist in Wasser fast unlöslich, löslich in verdünntem Alcohol, mischbar mit Alcohol in jedem Verhältniss. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 14° C. 1,105.

Der Körper zeigt die Aldehydreactionen; mit Wasser angeschüttelt und mit einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure versetzt, gibt er sofort eine prachtvoll rothviolette Färbung.

Fuchsinschweflige Säure wird nach wenig Minuten von dem Diketon roth gefärbt.

Die Elementaranalyse ergab folgende für die Zusammensetzung $C_9H_8O_2$ erwarteten Werthe:

0,0973 gr. Substanz lieferten 0,2609 gr. CO_2 und 0,0517 gr. H_2O

Berechnet für $C_9H_8O_2$:	Gefunden:
C 72,97%	C 73,22%
H 5;4 %	H 5,8 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl-Benzoyl.

Das Acetyl Benzoyl reagirt als Diketon mit einem Molecül Phenylhydrazin unter Bildung von Hydrazon, mit zwei Molecülen unter Bildung von Osazon.

Acetyl-Benzoylhydrazon $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C_2O.N_2HC_6H_5$

Die alcoholische Lösung eines Molecüles Acetylbenzoyl wurde mit einem Molecül in Essigsäure gelösten Phenylhydrazin zusammengebracht, worauf das Reactionsgemisch unter merklicher Temperaturzunahme rach fest wurde. Nach dem Absaugen wurde mehrmals aus Alcohol umkrystallisirt. Es resultirten weiss-gelbe Nadeln vom Schmelzpunct 145°, welche leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alcohol waren, schwieriger in verdünntem Alcohol, unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse der über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen, welche für die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_2O$ sprechen:

0,1488 gr. Substanz lieferten 16,4 ccm. N bei 18° C und 709 mm. Dr.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N 11,76%	12,08%

Acetyl-Benzoylosazon $\begin{matrix} CH_3.C = N_2HC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C = N_2HC_6H_5 \end{matrix}$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden ein Molecül in Alcohol gelösten Diketons mit zwei Molecülen essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich eine braune, schmierige Masse ab, welche nach vierzehntägigem Stehen allmäh-

lich krystallinisch wurde. Das Product wurde zunächst auf Thonteller getrocknet, hierauf in Aether gelöst, wenig Ligroin zugegeben und nach erfolgtem Filtriren mit mehr Ligroin versetzt. Nach mehreren Tagen bildeten sich Krystalle, mit welchen dieses Verfahren zweimal wiederholt wurde. Dadurch wurden gelbbraune, warzenförmige Krystalle erzielt, welche den Schmelzpunct 105° besitzen.

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform, schwieriger in Ligroin. Mit Kaliumdichromat und Essigsäure zeigt er die Osazonreaction.

Nach dem Trocknen der Verbindung über concentrirter Schwefelsäure und Paraffin ergab eine Elementaranalyse derselben folgende, der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_4$ entsprechende Werthe:

0,2497 gr. Substanz lieferten 40 ccm. N bei 23° C und 708 mm. Dr.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N 17,07%	17,28%

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosopropiophenon.

Im Anschluss an die von v. Pechmann und Wehsarg[1]) dargestellten 1. 2 Hydrazoxime der Fettreihe, habe ich das Hydrazoxim des Acetyl-Benzoyl dargestellt.

Hydrazoxim des Acetyl-Benzoyl

$$\begin{matrix} CH_3\,C = NOH \\ | \\ C_6H_5\,C = N_2HC_6H_5 \end{matrix}$$

Nitrosopropiophenon in alcoholischer und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wurden in molecularen Mengen zusammengebracht und zwei bis drei Minuten ganz gelinde erwärmt. Das Reactionsgemisch wurde sofort fest, indem sich eine reichliche Menge von gelben Krystallen bildete. Nach dem Absaugen wurden diese mehrmals aus Benzol umkrystallisirt und ergaben hierauf weisse, spiessförmige Nadeln vom Schmelzpunct 202°.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Alcohol und Chloroform.

Nach dem Trocknen der Verbindung über concentrirter Schwefelsäure und Paraffin ergab eine damit ausgeführte Elementaranalyse folgende, die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3O$ bestätigenden Werthe:

0,1031 gr. Substanz lieferten 15,4 ccm. N bei 18° C und 716 mm. Dr.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
N 16,60%	16,58%

[1]) Berichte XXI, 2994.

Dioxim des Acetyl-Benzoyl

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = NOH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . C = NOH \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ein Molecül Acetyl-Benzoyl mit der zehnfachen Menge Wasser übergossen, Alcohol zugefügt, bis vollständige Lösung eingetreten war und hierauf eine wässerige Lösung von zwei Molecülen salzsaurem Hydroxylamin zugegeben. Dieses Gemenge wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten schied sich eine weisse Krystallmasse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol wurden rein weisse, spiessförmige Krystalle erzielt, welche leicht löslich in Alcohol und Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin waren. Der Schmelzpunct der Verbindung liegt bei 235°, wobei sich dieselbe braun färbt.

Die Elementaranalyse lieferte für die Zusammensetzung $C_9 H_{10} N_2 O_2$ stimmende Werthe:

0,1470 gr. Substanz ergaben 21 ccm. N bei 13° und 718 mm. Dr.

Berechnet für $C_9 H_{10} N_2 O_2$:	Gefunden:
N 15,72%	16,07%

Methylphenyltoluchinoxalin

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N \\ \quad\quad | \quad\quad\quad \rangle C_6H_3 . CH_3 \\ C_6H_5 - C = N \end{array}$$

Moleculare Mengen von Acetyl-Benzoyl und Toluylendiamin wurden in aetherischer Lösung so lange in einem mit Kühler versehenen Kölbchen erwärmt, bis eine herausgenommene Probe mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr gab. Die aetherische Lösung wurde hierauf mit Aetzkali getrocknet, der Aether verdunstet und die zurückbleibende, dunkel gefärbte Masse im luftverdünnten Raum destillirt. Bei dem Druck von 216 mm. ging fast die ganze Menge bei 295° über und stellte ein gelbweisses, dickflüssiges Oel dar,

welches in einigen Tagen erstarrte. Die Verbindung wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure ausgefällt, worauf sie in 24 Stunden fest wurde. Nachdem dies Verfahren mehrmals wiederholt war, wurde der Körper auf Thonteller im Vacuum getrocknet; er besitzt den Schmelzpunct 48,5°. Das Chinoxalin besteht aus blättrigen Kryställchen, welche von allen Lösungsmitteln mit grösster Leichtigkeit aufgenommen werden, ausser von Wasser und verdünntem Alcohol.

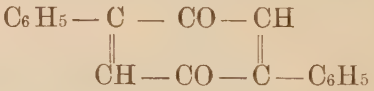
Die Resultate, welche die Elementaranalyse ergab, beweisen die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$:

1,1588 gr. Substanz lieferte 0,4759 gr. CO_2 und 0,0851 gr. H_2O.

0,1640 gr. Substanz lieferte 17 ccm. N bei 10° C und 723 mm. Dr.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C 82,05%	81,75%
H 5,98%	5,95%
N 11,96%	11,94%

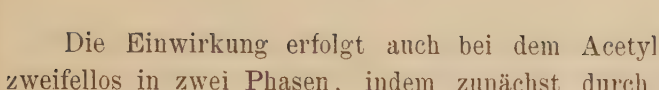
p-Diphenylchinon



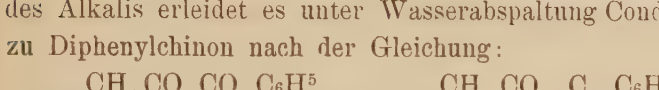
v. Pechmann[1]) hat nachgewiesen, dass Diacetyl und Acetyl-Propionyl unter der Einwirkung von Alkalien zuerst ein Chinogen und dann Chinon liefern. Er zieht daraus den Schluss, dass allgemein solche Diketone, welche eine der Diketogruppe benachbarte Methylengruppe enthalten durch Alkalien nicht in substituirte Glycolsäuren, sondern in Chinogene resp. Chinone verwandelt werden. Wenn diese Hypothese richtig ist, so muss Acetyl-Benzoyl ein Para-Diphenyl-Chinon liefern. Der Versuch ergab die Richtigkeit dieser Vermuthung.

[1]) Berichte XXI, 1417.

Die Einwirkung erfolgt auch bei dem Acetyl-Benzoyl zweifellos in zwei Phasen, indem zunächst durch Austritt eines Molecüles Wasser das Diphenyl-chinogen entsteht:



Das Chinogen wurde nicht isolirt. Unter dem Einfluss des Alkalis erleidet es unter Wasserabspaltung Condensation zu Diphenylchinon nach der Gleichung:



Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Ein Gramm Acetyl-Benzoyl wird in 20,0 Wasser gelöst, 2,0 verdünnte Natronlauge und 0,5 Ferricyankalium in einem kleinen Kölbchen zugefügt und unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen lassen. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, diese Farbe geht bald in dunkelbraun über. Nach der angegebenen Frist erwärmt man 15 Minuten mit aufgesetztem Rückflusskühler, extrahirt dreimal mit heissem Benzol, indem man das Extractionsmittel noch heiss von der wässerigen Flüssigkeit trennt. Nach erfolgtem Trocknen wird das Benzol völlig abdestillirt, die zurückbleibende schwarzbraun gefärbte Masse mit Aether auf ein kleines Filter gespült und einigemal mit Aether ausgewaschen. Es bleibt ein grüngraues Pulver zurück, welches mit der zehnfachen Menge einer aus zwei Theilen Alcohol und einem Theil Salpetersäure bestehenden Flüssigkeit 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt wird, bis der Körper eine gelbe Farbe angenommen hat. Nach erfolgtem Absaugen wird die Verbindung aus Eisessig zweimal umkrystallisirt. Sie stellt gut krystallisirende Blättchen von orangegelber Farbe dar und besitzt den Schmelzpunct 215°.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in Benzol, schwieriger in Alcohol.

Mit Zink und Essigsäure gekocht wird das Diphenylchinon zu dem entsprechenden Hydrochinon reducirt, welches aus verdünntem Alcohol in weissen Würfeln krystallisirt und den Schmelzpunct 219° besitzt. Mit wenig Eisenchlorid geht das Hydrochinon in grünschwarzes Chinhydron[1]) über, mit genügender Menge Eisenchlorid jedoch in den ursprünglichen Körper, das Chinon.

Bei der Destillation mit Zinkstaub tritt ebenfalls eine Reduktion ein.

Schwefelige Säure endlich reducirt den Körper ebenfalls, aber sehr langsam unter intermediärer Bildung von Chinhydron.

Mit alcoholischem Kali in der Kälte behandelt gibt das Chinon eine gelbrothe Färbung, ähnlich der Farbe einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit rothvioletter Farbe, durch Wasser wird es unverändert ausgefällt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkle, schmutzige Lösung, welche nach und nach heller wird, zuletzt braun und durchsichtig erscheint, indem ein deutlich bemerkbarer Geruch von schwefeliger Säure auftritt.

Die Elementaranalyse der aus Eisessig umkrystallisirten und über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab folgende, die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_2$ begründende Werthe:

I. 0,1107 gr. Substanz lieferten 0,3396 gr. CO_2 und 0,0477 gr. H_2O.

II. 0,1275 gr. Substanz lieferten 0,3881 gr. CO_2 und 0,0522 gr. H_2O.

---

[1]) Die Behandlung des dunkelgefärbten Rohproduktes mit Salpetersäure bezweckte die Oxydation des in demselben vorkommenden Chinhydron zu Chinon.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	83,07%	82,83%	83,01%
H	4,61%	4,78%	4,55%

V. Propionyl-Benzoyl $CH_3.CH_2.CO.CO.C_6H_5$

Das γ-Nitrosobutyrophenon, das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Diketons wurde, wie das Nitrosopropiophenon auf zweierlei Weise dargestellt, einerseits aus dem Aethylbenzoylessigaether, andererseits aus dem Butyrophenon.

Zunächst wurde der Aethylbenzoylessigaether, welcher durch Perkin's[1]) Arbeiten bekannt ist, aus Benzoylessigaether, Jodaethyl und Natriumaethylat genau in der nämlichen Weise fertig gestellt, in welcher der Methylbenzoylessigaether erhalten worden war, welches Verfahren oben ausführlich angegeben ist. Die Hauptmenge desselben ging beim Destilliren im luftverdünnten Raum bei dem Druck von 216 mm. zwischen 228 und 230° über. Der verseifte Aether wurde nach dem V. Meyer'schen Verfahren nitrosirt, wobei sich jedoch das Nitrosoketon nicht als fester Körper ausschied, sondern es wurde, nachdem die stark alkalische Lösung mehrmals mit Aether extrahirt worden war, ebenfalls durch Ausschütteln mit dem nämlichen Lösungsmittel aus der mit Säure versetzten Flüssigkeit gewonnen.

Ausserdem wurde nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren aus Butyrylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid Butyrophenon dargestellt und dieses mit Amylnitrit nitrosirt, eine Operation, deren nähere Beschreibung ich unterlasse, das sie in derselben Weise vollzogen wurde wie bei der Gewinnung des Nitrosopropiophenon.

---

[1]) Berichte XVI, 2130.

Propionyl-Benzoyl $CH_3.CH_2.CO.CO.C_6H_5$

Das nach dem Verdunsten des Aethers nicht völlig fest gewordene Nitrosobutyrophenon wurde mit der 45fachen Menge 8% Schwefelsäure mehrmals in einem mit Kühler verbundenen Kolben gekocht, wobei das Diketon mit den Wasserdämpfen überdestillirte. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Aether aus dem Destillate gewonnen, die aetherische Lösung vorsichtig mit Natriumkarbonat versetzt, um die entstandene Benzoësäure zu entfernen; um dies vollständig zu erreichen, war ein 25maliges Auswaschen nöthig. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Product einer dreimal wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei normalem Druck zwischen 238 und 240° über.

Das Propionyl-Benzoyl zeigt alle Eigenschaften des Acetyl-Benzoyl, ist ein gelbes dickflüssiges Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig, von stechendem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alcohol. Von der Darstellung von Derivaten musste wegen der geringen Menge des erhaltenen Körpers Umgang genommen werden.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe, welche für die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$ sprechen:

0,1726 gr. Substanz ergaben 0,4692. gr CO_2 und 0,0954 gr. H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C 74,07%	74,13%
H 6,17%	6,14%

Während das reine Diketon in gut schliessenden Gefässen sich fast beliebig lange aufbewahren lässt, erleidet es bei längerem Stehen in schlecht verschlossenen Gläsern, zumal bei Gegenwart von Aether eine totale Veränderung, welcher einmal, als mir diese Erscheinung noch nicht bekannt war, eine grosse Menge Material zum Opfer fiel. Dieses Verhalten, welches übrigens das Acetyl-Benzoyl ebenfalls an den Tag legt, ist um so bemerkenswerther, als es bei den fetten

Diketonen bis jetzt noch nicht beobachtet wurde, während dagegen das Benzil unter gewissen Bedingungen eine derartige Zersetzung erleidet, ein Vorgang, welcher unten nähere Erwähnung finden soll.

Die aetherische Lösung des Propionyl-Benzoyl, welche sich in einem Kolben befand und längere Zeit bei Seite gesetzt war, hatte sich in eine weisse, halbfeste krystallinische Masse verwandelt, welche einen eigenthümlich sauren und zugleich an Aldehyd erinnernden Geruch zeigte. Auf Zusatz von Wasser schieden sich Krystalle aus, welche abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie zeigten den Schmelzpunct 120° und die der Benzoësäure zukommenden Reactionen. Mit Calciumhydroxyd erwärmt, gaben sie Benzol und Kohlensäure, mit Wasserdämpfen waren sie flüchtig und liessen den bekannten Geruch bemerken und endlich gaben sie das charakteristische Eisensalz.

Das Filtrat enthielt einen Körper, welcher sich mit Diazobenzolsulfosäure nach einigen Minuten roth färbte, bei Zusatz von Natriumamalgam trat diese Färbung sofort ein. Der Geruch kam demjenigen von Propionaldehyd gleich.

Das Filtrat wurde mit ammoniakalischer Silberlösung auf dem Wasserbade oxydirt, wozu 4—6 stündiges Erhitzen nöthig war, hierauf vom ausgeschiedenen metallischen Silber abfiltrirt und mit Natriumkarbonat neutralisirt. Die alkalische Lösung wurde eingedampft, mit Alcohol ausgezogen, abfiltrirt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das neutralisirte Destillationsproduct eingedampft und mit Silbernitrat versetzt. Die Menge des erhaltenen Silbersalzes war so gering, dass es nicht umkrystallisirt werden konnte und desshalb leider der analytische Nachweis nicht zu liefern war. Doch scheint mir die Annahme, dass das Diketon beim Stehen mit Wasser oder an feuchter Luft unter Wasseraufnahme eine Spaltung in Benzoësäure und Propionaldehyd erlei-

det, welche durch folgende Formel veranschaulicht werden kann:

$$C_2H_5 . CO . CO . C_6H_5 + H_2O =$$

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 . CO & CO\,C_6H_5 \\ H & HO \end{array}$$

um so mehr berechtigt, als auch beim Benzil, wie oben kurz erwähnt, schon früher eine analoge Zersetzung beobachtet wurde. Jourdan[1]) nämlich erhielt, als er Benzil mit Alcohol und Cyankalium zusammenbrachte, als Spaltungsprodukte Benzaldehyd und Benzoësäure-aethylaether, oder bei Anwendung von starker Sodalösung statt Alcohol Benzaldehyd und Benzoësäure. Auch Michael und Palmer[2]) beobachteten, als sie Benzil mit Cyankalium, Alcohol und etwas Salzsäure erwärmten, ebendieselbe Spaltung in Benzaldehyd und Benzoësäureaethylaether.

Eine davon verschiedene, aber ähnliche Umwandlung kann das Diketon auch dadurch erleiden, dass es unter dem Einfluss von Wasser in Benzaldehyd und Propionsäure gespalten wird im Sinne des Schemas:

$$C_2H_5 . CO . CO\,C_6H_5 + H_2O =$$

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 . CO & CO\,C_6H_5 \\ OH & H \end{array}$$

In den Zersetzungsproducten konnte der charakteristische Geruch des Benzaldehyd niemals wahrgenommen werden, woraus sich ergeben dürfte, dass bei der Spaltung das aromatische Radical als Säure, das aliphatische als Aldehyd austritt.

[1]) Jourdan Berichte XVI, 658.
[2]) American. Journal VII, 191.

VI. Phenyldiacetyl, Methylbenzyldiketon

$CH_3.CO.CO.CH_2C_6H_5$

Als zweckmässiges Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Diketons erwies sich der Benzylacetessigaether, welcher von Ehrlich[1]) dargestellt ist. Derselbe wurde nach V. Meyer und Ceresole[2]) in das Nitrosobenzilaceton verwandelt. Er wurde zu diesem Zwecke durch 5—6stündiges Schütteln mit einer drei Molecülen Aetzkali entsprechenden 3% Kalilauge verseift und hierauf durch Zugabe von Nitrit und Schwefelsäure in das Nitrosoketon übergeführt. Letzteres scheidet sich direct in fester Form ab. Den Schmelzpunct fand ich übereinstimmend mit Ceresole bei 81°, auch im Uebrigen fand ich die Angaben der genannten Chemiker bestätigt. Am reinsten wurde die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Wasser und Ligroin erhalten.

Phenyldiacetyl $CH_3.CO.CO.CH_2.C_6H_5$

Das Nitrosobenzilaceton setzte der Spaltung mit verdünnten Säuren mehr Widerstand entgegen, als die obenerwähnten Nitrosoketone; nach sechsmaligem Kochen mit 15 bis 20% Schwefelsäure gingen stets noch erhebliche Mengen unverändertes Nitrosoketon mit den Wasserdämpfen über. Da sich dieses vom entstandenen Diketon in keiner Weise trennen liess, musste man das Verfahren abändern.

Es wurden 20,0 Nitrosobenzilaceton mit 5,0 Eisenchlorid und 800,0 10% Salzsäure eine halbe Stunde lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht und hierauf unter Einleiten von Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdampft, der Rückstand nochmals mit Wasserdampf behandelt und das neue

[1]) Annalen 187, 12.
[2]) Berichte XV, 3071.

Destillat mit Aether extrahirt. Diese aetherische Lösung wurde hierauf vorsichtig mit Natriumcarbonat gewaschen und das erhaltene Product nach dem Verdunsten des Aethers dreimal im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge gieng bei einem Druck von 266 mm. zwischen 175 und 176° über und stellte ein gelbes dickflüssiges Oel von süsslichem, an Honig erinnernden Geruch dar. Die mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz besitzt ebenfalls den stechenden, an die beschriebenen Diketone erinnernden Geruch. In Wasser ist der Körper unlöslich, löslich dagegen in Alcohol. Das specifische Gewicht des Phenyldiacetyl beträgt bei 14° C 1,073.

Mit Wasser angeschüttelt und mit Diazobenzolsulfosäure versetzt gibt dieses Diketon, welches als ein Isomeres des Propionyl-Benzoyl anzusprechen ist, die Aldehydreaction, indem nach einer Minute eine schön rothviolette Färbung auftritt.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe, welche die erwartete Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$ bestätigen:

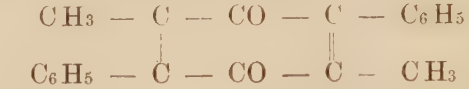
I. 0,1508 gr. Substanz ergaben 0,4102 gr. CO_2 und 0,1003 gr. H_2O

II. 0,1576 gr. Substanz ergaben 0,4289 gr. CO_2 und 0,1090 gr. H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	74,07%	74,13%	74,17%
H	6,17%	5,98%	6,22%

Die Ausbeute an Diketon ist jedoch bei diesem Verfahren sehr gering, aus 40,0 Nitrosoketon wurden 2 — 3,0 der reinen Verbindung erhalten. Im Kolben hatte sich aber eine harzartige braune Masse festgesetzt, welche aus Alcohol in schönen gelben Nädelchen krystallisirte und den Schmelzpunct 167° ergab. Der Körper ist stickstoff frei, unlöslich in Alkali, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alcohol und Eisessig. Er ist ohne Zersetzung destillirbar und wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Mit Zink

und Essigsäure gekocht wird er reducirt, durch Eisenchlorid wieder oxydirt. Die Vermuthung, dass in diesem Körper ein Chinon, das Dimethyldiphenylchinon



vorlag, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Die Substanz muss noch weiter untersucht werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenyldiacetyl.

Osazon des Phenyldiacetyl $C_6H_5.CH_2.C = N_2HC_6H_5$ / $CH_3.C = N_2HC_6H_5$

Um noch einen weiteren Nachweis zu liefern, dass in dem oben geschilderten Körper in der That eine Diketoverbindung vorliegt, wurde ein Molecül Phenyldiacetyl mit zwei Molecülen essigsaurem Phenylhydrazin in alcoholischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich ausscheidende gelbe Krystallmasse wurde abgesaugt und dreimal aus Alcohol umkrystallisirt. Man erhielt weiss-gelbe, säulenförmige, matt seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpunct 175°.

Der Körper ist löslich in Benzol, Chloroform, Alcohol und zeigt mit Dichromat und Essigsäure die bekannte Osazonreaction.

Die Elementaranalyse der über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Verbindung ergab für die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}N_4$ sprechende Werthe:

0,1285 gr. Substanz lieferten 19,4 N bei 16° C und 707 mm. Dr.

0,1224 gr. Substanz lieferten 0,3464 gr. CO_2 und 0,0724 gr. H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4$:	Gefunden:
N 16,34%	16,50%
C 77,19%	77,11%
H 6,43%	6,57%